

Curable resin composition

Patent Number: ☒ EP0803529
Publication date: 1997-10-29
Inventor(s): OHSUGI HIROHARU (JP); NISHIMURA EIICHI (JP); TANABE HISAKI (JP)
Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD (JP)
Requested Patent: JP9291214
Application Number: EP19970106838 19970424
Priority Number(s): JP19960131220 19960425
IPC Classification: C08G77/388; C08G77/452
EC Classification: C08G77/54, C08G77/388, C08G77/452
Equivalents:
Cited Documents: EP0579494; EP0450537; US5434214; GB1433288; JP6145526

Abstract

A curable resin composition curable through a hydrosilylation reaction of allyl group is disclosed. The allyl group-bearing component is an allyl cyanurate or isocyanurate monomer or polymer having a plurality of allyl groups in the molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-291214

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 08 L 83/04	L R W		C 08 L 83/04	L R W
C 08 G 77/08			C 08 G 77/08	
77/388	N U J		77/388	N U J
C 08 K 5/3477			C 08 K 5/3477	

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-131220

(22) 出願日 平成8年(1996)4月25日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 大杉 宏治

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 西村 英一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(72) 発明者 田辺 久記

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 通夫 (外1名)

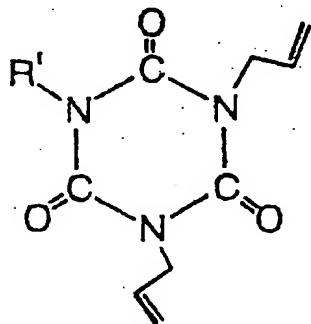
(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【目的】 塗料等に用いることができる、耐候性及び物理的諸特性に優れた硬化性樹脂組成物を提供する。

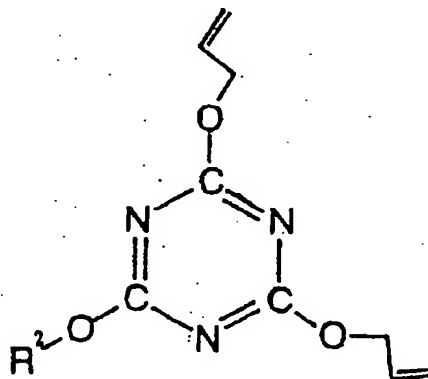
【構成】 (イ) 式1

【化1】



【式中、R'は-H、-CH₂CH=CH₂、炭素数1~6の7M+M基】の化合物、式2

【化2】



【式中、R'は-H、-CH₂CH=CH₂、炭素数1~6の7M+M基】の化合物並びに式1及び/又は式2の化合物を含むプレポリマーよりなる群より選ばれた少なくとも一の成分と、
(ロ) 1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、そして
(ハ) ヒドロシリル化触媒と、からなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

(2)

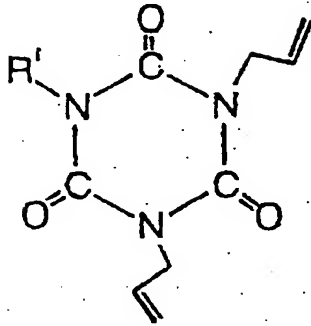
特開平9-291214

1

【特許請求の範囲】

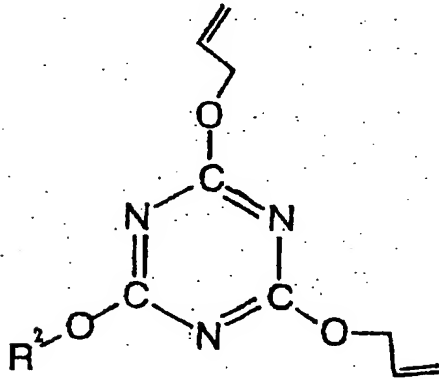
【請求項1】(イ)式1

【化1】



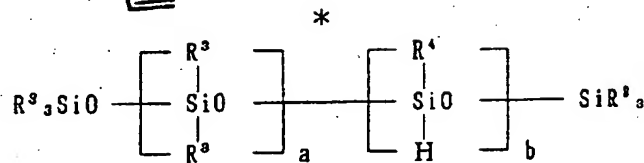
(式中、R'は-H、-CH₂CH=CH₂、炭素数1～6の7744基)の化合物、式2

【化2】



20

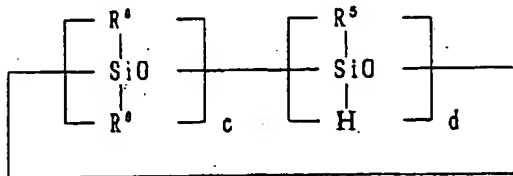
2



(式中、R'及びR'は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基、aは0≤a≤100の整数、bは2≤b≤100の整数を表す。)で示される請求項1乃至3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項5】該オルガノハイドロジェンポリシロキサンが、式4

【化4】



2

*【式中、R'は-H、-CH₂CH=CH₂、炭素数1～6の7744基)の化合物並びに式1及び/又は式2の化合物を含むブレポリマーよりなる群より選ばれた少なくとも一の成分と、(ロ)1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、そして(ハ)ヒドロシリル化触媒と、

からなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】該ブレポリマーが、式1の化合物及び/又は式2の化合物自体のブレポリマー又はラジカル重合性モノマーと式1の化合物及び/又は式2の化合物を重合したものである、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】該ブレポリマーの50重量%以上が式1の化合物及び/又は式2の化合物よりなるものである、請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

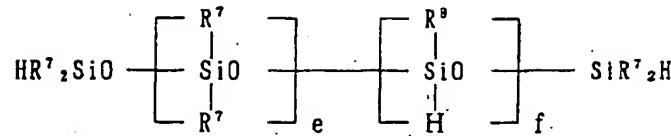
【請求項4】該オルガノハイドロジェンポリシロキサンが、式3

【化3】

(式中、R'及びR'は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基、cは0≤c≤8の整数、dは2≤d≤10の整数を表し、且つ3≤c+d≤10である。)で示される請求項1乃至3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

40 【請求項6】該オルガノハイドロジェンポリシロキサンが、式5

【化5】



(式中、 R^7 及び R^8 は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基、 e は $2 \leq e \leq 100$ の整数、 f は $0 \leq f \leq 100$ の整数を表す)で示される請求項1乃至3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項7】該ヒドロシリル化触媒が、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムよりなる群より選ばれる金属の錯体を用いるものである、請求項1乃至6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項8】触媒の添加量が、(イ)の成分と(ロ)の成分の混合物に対して5～1,000ppmである請求項1乃至7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項9】請求項1乃至8のいずれかの組成物を硬化してなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は硬化性樹脂組成物に関し、特に、耐候性及び物理的諸特性に優れた硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ビニルポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンを白金触媒存在下で硬化させる技術は古くから知られているが、この硬化物は溶剤で膨潤するので耐溶剤性に乏しい上、耐アルカリ性にも乏しく、更に重ね塗り性が劣っているため塗料分野での展開は殆どなされていない。

【0003】そこで、アクリル樹脂などのアルケニル基含有の有機樹脂とオルガノハイドロジェンポリシロキサンを白金触媒存在下で硬化させて得られる硬化性樹脂組成物が提案されている(例えば、特開平3-277645号公報)。この方法によって得られる皮膜は、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐水性、耐塩水性、防錆性及び耐汚染性等の改善された諸物性を与え、加えて塗り重ね性も良好であり、更に塗料として使用される場合に必ずしも有機溶剤を必要としないこと等から注目されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの優れた点を有する一方で、微量のアルケニル基が塗膜中に残存している場合、経時的に塗膜が黄色を呈し塗膜の美観を害する、いわゆる黄変性の欠点を有する。かかる欠点の解決方法としては、塗膜中に酸化防止剤や紫外線吸収剤等の添加剤を加える方法が知られているが、これら高価な添加剤の使用は塗装コストの上昇をもたらす等、実質的には解決が困難である。従って、耐候性及び物理的諸特性に優れた硬化性樹脂組成物に対する要求は

依然として強い。

【0005】更に、有機溶剤を使用する塗料については、近年、大気汚染の原因となることが指摘されている。

【0006】従って本発明の第1の目的は、耐酸性に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】本発明の第2の目的は、低温で硬化する上、硬化後の体積減少が生じず、成形用樹脂としても使用することのできる硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0008】本発明の第3の目的は、耐湿性、耐水性、耐塩水性等に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】本発明の第4の目的は、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性及び塗り重ね性に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0010】本発明の第5の目的は、塗膜の経時的な黄変性を有しない、又は黄変性の低い硬化性樹脂組成物を提供することにある。

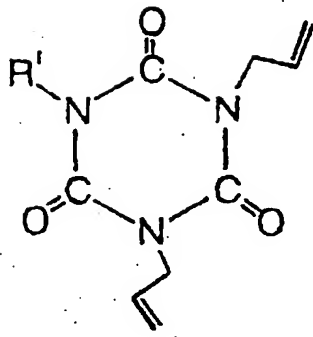
【0011】更に、本発明の第6の目的は、有機溶剤による大気汚染を引き起こすことのない無溶剤、若しくは、ハイソリッド型の硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、不飽和基含有有機樹脂として多官能アリルシアヌレートもしくは多官能アリルイソシアヌレートモノマーまたはプレポリマーをオルガノハイドロジェンポリシロキサンの付加反応を用いて架橋させることにより、得られる皮膜の耐候性はもとより、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐水性、耐塩水性、防錆性及び耐汚染性等の物理的諸特性を改善することができると共に、重ね塗り性も良好となること、及び、塗料としての使用に際しては有機溶剤を必ずしも使用する必要がないことを見出し本発明に到達した。

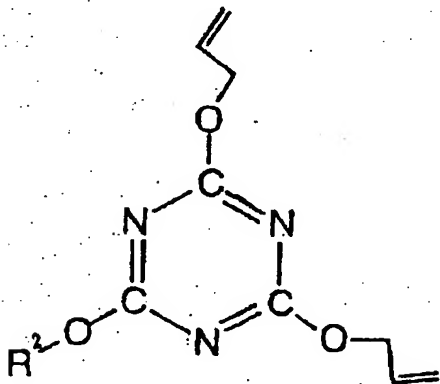
【0013】本発明の組成物の硬化反応は低温で進行し、硬化後の体積減少も殆どない。又、硬化はSi-C結合を形成する架橋反応によるため、硬化物の耐酸性及び耐水性はもとより耐溶剤性も十分であり、塗り重ね性が良好である上、耐候性にも優れている。

【0014】本発明の上記の諸目的は(イ)式1【化6】



1

の化合物、式2
【化7】

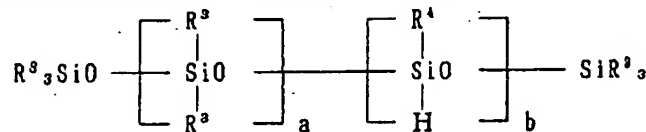


2

の化合物並びに式1及び/又は式2の化合物を含むブレポリマーよりなる群より選ばれた少なくとも一の成分と、(ロ)1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、そして(ハ)ヒドロシリル化触媒と、からなることを特徴とする硬化性樹脂組成物によって達成された。

【0015】本発明の(イ)成分に用いられる式1又は式2に含まれる置換基R¹又はR²それぞれは、-H、-CH₃、CH=CH₂及び-C_nH_{2n+1}(但し、n=1乃至6)の何れかである。これらの化合物は樹脂分野では、アリル樹脂の製造に使用される等既知であり、入手も容易である。

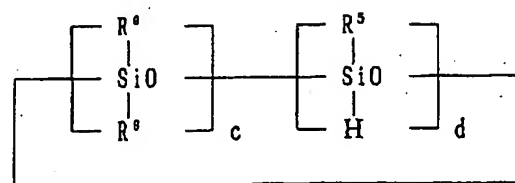
【0016】式1又は式2の化合物のブレポリマーは、*



(式中、R¹及びR²は炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基、aは0≤a≤100の整数、bは2≤b≤100の整数である。)

【0021】一般式(2):

【化9】



50 (式中、R¹及びR²は炭素数1~6のアルキル基又は

*種々の公知の重合方法、例えば過酸化物質又はアゾ系のラジカル開始剤を用いたバルク重合又はラジカル溶液重合によって得ることができる。

【0017】このブレポリマーは、使用に際して重合反応を行い硬化する必要があることから重合能力を保有したものであることが必要である。更に、重合度が高くなりすぎると(ロ)及び(ハ)の成分と相溶しにくくなりまた粘度の上昇によって塗布が困難となることから、所定の重合度以下のものに調製する必要がある。

10 【0018】また、ブレポリマーは式1または式2のアリルモノマーをラジカル重合性のモノマーと共重合させたものでもよい。このラジカル重合性のモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸ターシャールブチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-スルホエチル、アクリル酸3-トリメトキシシリルプロピル、アシッドホスホキシプロピルアクリレート、アクリルアミド、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸ターシャールブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-スルホエチル、メタクリル酸3-トリメトキシシリルプロピル、アシッドホスホキシプロピルメタアクリレート、メタクリルアミド、スチレン、マレイン酸、酢酸ビニル等が挙げられる。しかしながら共重合体内の上記モノマーの使用量は50重量%以下とし、式1又は式2の成分をあわせて50重量%以上とすることが望ましい。

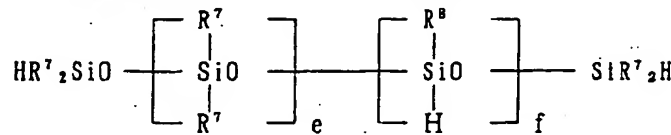
30 【0019】本発明で使用される(ロ)の成分は、1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、ヒドロシリル化して(イ)の成分のアルケニル基同志を架橋させるものである。

【0020】(ロ)の成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては次の一般式(1)~(3)で示されるものを例示することができる。

一般式(1):

【化8】

フェニル基、 c は $0 \leq c \leq 8$ の整数、 d は $2 \leq d \leq 10$ の整数、且つ $3 \leq c+d \leq 10$ の整数である。) * [0022]一般式(3):



(式中、 R^7 及び R^8 は炭素数1~6のアルキル基又はフェニル基、 e は $2 \leq e \leq 100$ の整数、 f は $0 \leq f \leq 100$ の整数である。)

【0023】 R^7 、 R^8 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 における炭素数1~6のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が使用されるが、工業的観点から特にメチル基及びプロピル基が好ましい。

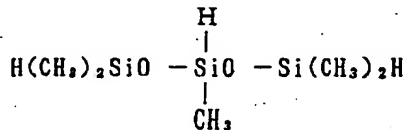
又、重合度は $a \sim f$ によって規定されるが、この範囲より大きな重合度を有するシロキサンは粘度が高くなって作業性に乏しくなる上、(イ)の成分との相溶性も悪くなる。相溶性を向上させる上からは有機基としてフェニル基を有するものが好ましい。

【0024】従って、特に好ましい(ロ)の成分として、メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサン及びメチルプロピルハイドロジェンポリシロキサンを挙げることができる。

【0025】(ロ)の成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

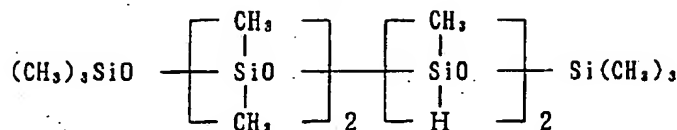
【0026】

【化11】



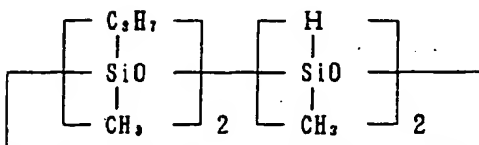
30

※

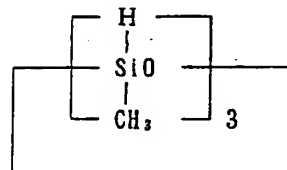


【0030】

【化15】



40



【0032】

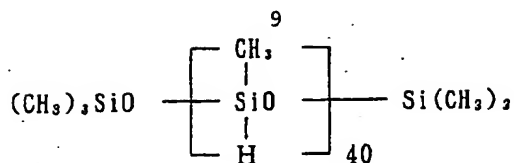
【化17】

【0031】

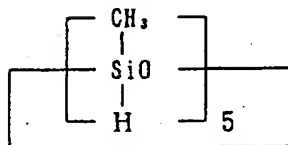
【化16】

(6)

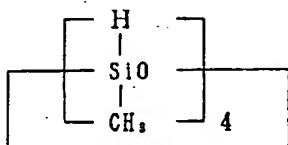
特開平9-291214



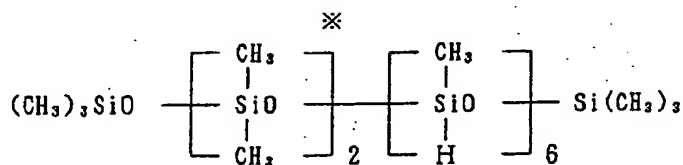
[0033]
[化18]



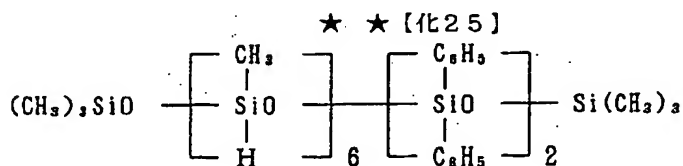
[0034]
[化19]



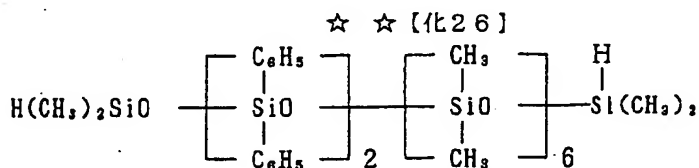
[0038]



[0040]

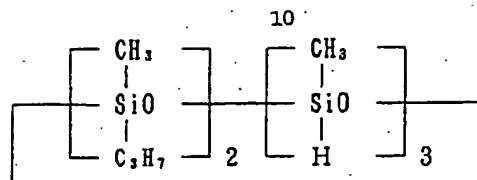


[0041]

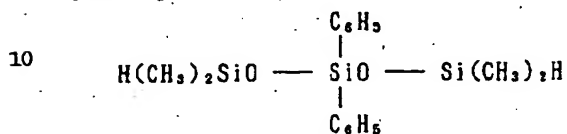


[0042]

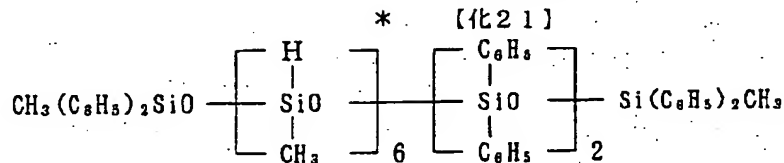
*



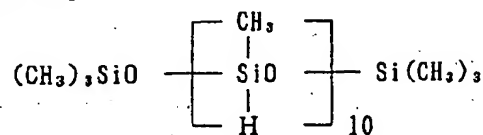
[0035]
[化20]



[0036]
[化21]



※ [化23]



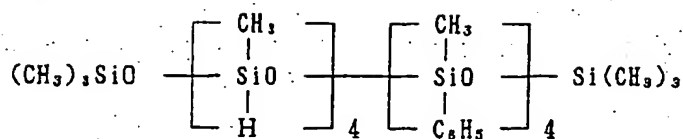
[0039]
[化24]

※

★ ★ [化25]

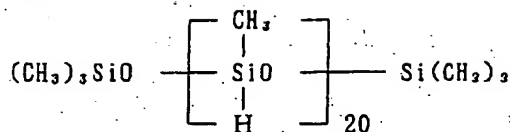
☆ ☆ [化26]

[化27]



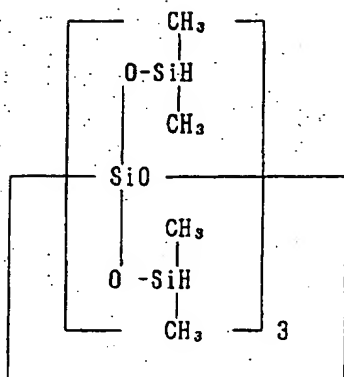
【0043】

【化28】



【0044】

【化29】



【0045】(ロ)の成分の添加量は、(イ)の成分のアルケニル基1個に対して珪素原子に結合した水素原子が0.5～4個分に相当する量であることが好ましく、特に、0.8～1.5個に相当する量が好ましい。このように(ロ)の成分の添加量を調節することにより、耐酸性、光沢度及び可撓性に優れた硬化物を得ることが可能となる。水素原子がこれらの範囲を外れると、充分な塗膜性能を得ることができない。

【0046】本発明で使用する(ハ)の成分は(イ)の成分と(ロ)の成分と共に硬化させるための触媒であり、そのような触媒としては、VIII族遷移金属またはその化合物、例えば白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムの各錯体を用いることができ、具体的にはPtCl₂・6H₂O、Pt-ビニルシロキサン錯体(例えば、Pt₂(ViMe₂SiOSiMe₂Vi)₂)、Pt-ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh)₃)、Pt-オレフィン錯体(例えば、PtCl₂(cod)、Pt(acac)₂、trans-またはcis-(PtCl₂(NH₂Pr)₂)、PdCl₂(PPh)₃、PdCl₂(PhCN)₂、RhCl₂(PPh)₃、[RhCl(cod)]₂、Ru(cpd)₂(式中、Meはメチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基、Prはプロピル基、codはシクロオクタジエン、acacはアセチルアセトナート、

cpdはシクロオクタジエンを表し、n、mは整数を表す)やその他公知のヒドロシリル化触媒およびこれらの混合物が例示される。

【0047】本出願人の特願平6-136489号に開示されているルテニウムカルボニル金属クラスター錯体、特表平6-503591号に開示されている(シクロペンタジエニル)トリ(脂肪族基)白金錯体、特表平6-503592号に開示されている(ジオレフィン)(アリール)白金錯体なども使用することができる。

【0048】これらの触媒は必要によりアルコール類、芳香族または脂肪族、炭化水素類、ケトン類、塩基性溶媒などの溶媒で希釈して用いることができる。

【0049】触媒の使用量は、樹脂固形分あたり5～10000ppmが好ましく、特に20～1000ppmが好ましい。5ppm未満では硬化性に乏しく、10000ppmを超えると触媒の色で硬化塗膜が着色する場合があります、また、第VIII族金属は高価なものであるため経済的に不利である。

【0050】反応性を制御する目的で、さらにアセチレン化合物等触媒に配位して硬化を遅らせる物質を適宜添加しても良い。このような遅効剤としては例えば、エチニルアルコール、プロパルギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-トリメチルシロキシプロピン、3-トリメチルシロキシ-3,3-ジメチルプロピン、ビス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)ジメチルシラン、ビス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)ジフェニルシラン、ビス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)フェニルメチルシランおよびα、α-ジアルキルプロパルギルアルコールまたはそのエチレンオキサイド付加体の(メタ)アクリル酸エステルをモノマー成分とするアクリル系重合体等が例示される。本出願人の特開平5-287206号に開示されているアルキニル基含有アクリル重合体を用いてもよい。

【0051】硬化反応により形成される架橋結合は、シラノールとアルコール或いはアルコキシ基の縮合による硬化反応の場合と異なりSi-C結合であるので、硬化物の耐湿性、耐水性及び耐塩水性等が極めて良好である。また架橋硬化させるので耐溶剤性、耐アルカリ性、塗り重ね性も十分である。

【0052】尚、本発明の樹脂組成物には所望により顔料、添加剤等を加えることができるが、ヒドロシリル化反応を阻害する物質や化合物、例えば錫、ヒ素等の元素を含むものを添加することは好ましくない。

【0053】本発明の組成物を塗布して、硬化させるこ

とにより、耐久性、耐酸性、耐水性の塗膜が得られ、又、成形してそれを硬化させることにより機械的物性に優れた、可撓性のある硬化物になる。従って、塗料用外装材料、保護用被覆材料、電気絶縁材料、防汚用トップコート剤、成形用樹脂等として有用である、更に、本発明の組成物を用いることにより低粘度のハイソリッド塗料も可能となる。

【0054】

【実施例】以下本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。また、部とあるのは、全て重量部を示す。

【0055】製造例1

反応容器にキシレン90部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100°Cに昇温した後、トリアリルイソシアヌレート100部、キシレン10部及びジメチル2、2'-アゾビスイソブチラート1.75部の混合溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後3時間保温し、重合体溶液【A】を得た。得られたポリマーの分子量をGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により測定した結果、ポリスチレン換算値で数平均分子量4020であった。

【0056】製造例2

反応容器にキシレン90部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100°Cに昇温した後、トリアリルイソシアヌレート70部、メタクリル酸n-ブチル30部、キシレン

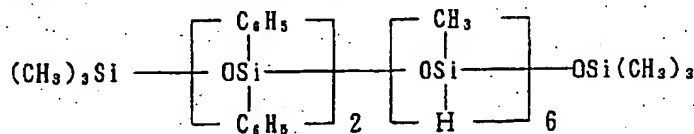
※ン10部及びジメチル2、2'-アゾビスイソブチラート1.75部の混合溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後3時間保温し、重合体溶液【B】を得た。得られたポリマーの分子量をGPCにより測定した結果、ポリスチレン換算値で数平均分子量7200であった。

【0057】製造例3

デカンターを備えた反応容器にイソフタル酸53.4部、ネオペンチルグリコール26.7部、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールエステル17.8部、トリメチロールプロパン1.6部及びジブチル錫オキサイド0.05部を仕込み、150°Cに昇温した後210°C迄10時間かけて昇温し、酸価が5.0になる迄脱水縮合反応を行った。その後反応温度を120°C迄下げ、無水トリメリット酸17.1部を徐々に仕込み、1時間熟成した。次いでアリルグリシジルエーテル10.2部、キシレン31部及びジメチルベンジルアミン0.2部を仕込んで反応を行い、2時間後に固形分酸価が5.0になったところで反応を終了した。反応生成物にキシレン54部を仕込みポリエステル樹脂溶液【A】を得た。

【0058】実施例1

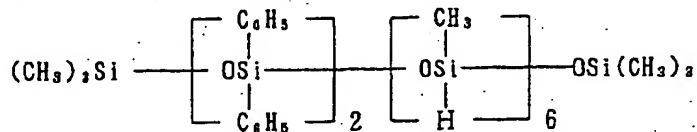
トリアリルイソシアヌレート70部、
【化30】



の化合物35部及び塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液1.5部を良く混合し、白塗料を塗布した鉄板上に乾燥膜厚が30μmになるように塗布し、その後140°Cで20分間焼き付けた。

※【0059】実施例2

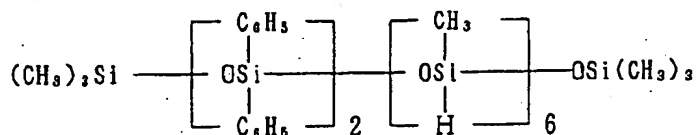
トリアリルイソシアヌレート35部、
【化31】



の化合物65部及び塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液0.5部を良く混合し、白塗料を塗布した鉄板上に乾燥膜厚が30μmになるように塗布し、その後140°Cで20分間焼き付けた。

★【0060】実施例3

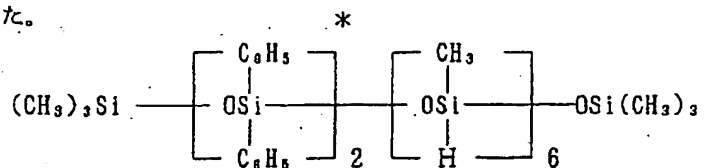
トリアリルイソシアヌレート60部、
【化32】



の化合物65部及び塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液1.0部を良く混合し、白塗料を塗布した鉄板上に乾燥膜厚が30 μ mになるように塗布し、その後140℃で20分間焼き付けた。

*【0061】実施例4

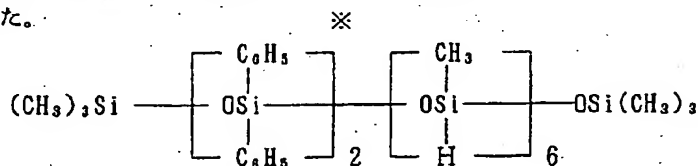
製造例1で製造した重合体溶液【A】70部、
【化33】



の化合物65部及び塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液1.5部を良く混合し、白塗料を塗布した鉄板上に乾燥膜厚が30 μ mになるように塗布し、その後140℃で20分間焼き付けた。

※【0062】実施例5

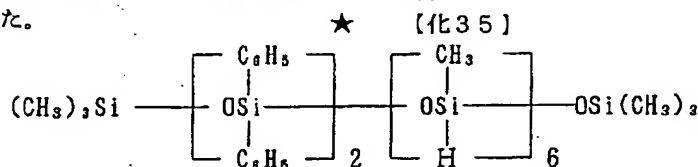
製造例2で製造した重合体溶液【B】100部、
【化34】



の化合物50部及び塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液1.5部を良く混合し、白塗料を塗布した鉄板上に乾燥膜厚が30 μ mになるように塗布し、その後140℃で20分間焼き付けた。

★【0063】比較例1

製造例3で製造したポリエステル樹脂溶液【A】60部、
【化35】



の化合物20部及び塩化白金酸の2%イソプロパノール溶液0.5部を良く混合し、白塗料を塗布した鉄板上に乾燥膜厚が30 μ mになるように塗布し、その後140℃で20分間焼き付けた。

【0064】物性値測定

得られた各塗膜（実施例1乃至5及び比較例1によって得られた5種類）について、以下の方法によって試験を行った。その結果を表1に示す。鉛筆硬度はJIS K 5400第6-14項に準じて測定した。キシレンラビングテスト

は、キシレンを含浸させた1cm×1cmの大きさの脱脂綿で、塗膜を50往復擦った後の外観を目視判定した。初期光沢値は60°鏡面光沢値を測定した。耐候性は、QW試験2000時間後の60°鏡面光沢保持率の測定、塗膜外観の目視評価及び試験前後の色差変化（ ΔE ）の測定によった。

【0065】

【表1】

表1 各硬化塗膜の試験結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
鉛筆硬度	H B	H	H B	H	F	H
キレン ペンゲスト	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
初期 光沢値	88	90	89	83	82	85
耐候性 光沢 保持率	95%	99%	92%	87%	85%	80%
塗膜外観	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
ΔE	0.9	1.5	2.0	2.3	1.7	10.4

【0066】表1の結果から、本発明の硬化性樹脂組成物は、光沢性および耐候性に特に優れた硬化膜を形成す

ることができることが実証された。